

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-367611

(43)Date of publication of application : 20.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-173985

(71)Applicant : MITSUI MINING CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.2001

(72)Inventor : FUKUDA KENJI
TSUNAWAKE TADANORI
UMENO TATSUO
MURAYAMA KOHEI
YASUMOTO YOSHINORI
HARA YOICHIRO

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL,
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material by which, a lithium secondary cell with high electrode density and high energy density can be manufactured.

SOLUTION: Graphite grains with average grain diameter of not more than 100 μm , having folded lamination structure formed by crushing and folding the graphite with average grain diameter of not more than 5 mm using an impact crusher, are manufactured. The negative electrode material for the lithium secondary cell, having the graphite grains with average grain diameter of not more than 100 μm , having folded lamination structure, on the surface of which, a covering layer of crystalline carbon is formed by applying a chemical evaporation treatment to the graphite grains using a fluidized bed type reaction furnace, is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-367611
(P2002-367611A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-173985(P2001-173985)

(22) 出願日 平成13年6月8日 (2001. 6. 8)

(71) 出願人 000174965

三井鉱山株式会社

東京都江東区豊洲3丁目3番3号

(72) 発明者 福田 憲二

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 網分 忠則

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料、その製造方法、及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極密度を高くでき、それによりエネルギー密度の高いリチウム二次電池を製造することができる負極材料を提供する。

【解決手段】 平均粒子径5mm以下の黒鉛を、衝撃式粉砕機を用いて微粉砕して褶曲した積層構造をその内部に有する平均粒子径が100μm以下の黒鉛粒子を製造し、次いで得られた黒鉛粒子を流動床式反応炉を用いて化学蒸着処理を行うことにより、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層が形成された平均粒子径が100μm以下の負極材料であって、前記黒鉛粒子がその内部に褶曲した積層構造を有するリチウム二次電池用負極材料を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層が形成された平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の負極材料であって、前記黒鉛粒子がその内部に褶曲した積層構造を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 前記黒鉛粒子の長軸と短軸との比が、4以下(1~4)である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 前記黒鉛粒子が、天然黒鉛粒子である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】 X線回折装置により測定した前記黒鉛粒子の格子定数 $C_o(002)$ が、 $0.670\sim 0.672\text{nm}$ である請求項1乃至3の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】 前記黒鉛粒子の平均粒子径が、 $5\sim 50\mu\text{m}$ である請求項1乃至4の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項6】 前記黒鉛粒子のタップ密度が $0.6\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1乃至5の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項7】 前記負極材料中の結晶性炭素の割合が、1~14質量%である請求項1乃至6の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項8】 $100\sim 400\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧して得られる負極の電極密度が $1.40\sim 1.70\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1乃至7の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項9】 前記負極材料にリチウムイオンをインターカレーションして得られる層間化合物の $^7\text{Li-NMR}$ スペクトルが、塩化リチウム基準ケミカルシフトの $40\sim 50\text{ppm}$ の位置に黒鉛にインターカレーションしたリチウムのスペクトルと、 $10\sim 20\text{ppm}$ の位置に結晶性炭素にインターカレーションしたリチウムのスペクトルとからなる複合スペクトルを有する請求項1乃至8の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項10】 黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層が形成された平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の負極材料混合物であって、請求項1乃至9の何れかに記載の負極材料を少なくとも10質量%以上含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料混合物。

【請求項11】 平均粒子径 5mm 以下の黒鉛を、衝撃式粉砕機を用いて微粉砕して褶曲した積層構造をその内部に有する平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粒子を製造する第1の工程と、流動床式反応炉を用いて化学蒸着処理を行うことにより、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成する第2の工程を含むことを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項12】 前記第1の工程において、平均粒径 5mm 以下の黒鉛を気流と共に衝撃式粉砕機に供給する請

(2)

求項11に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項13】 前記第2の工程において、前記化学蒸着処理を $850\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で行う請求項11又は12に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項14】 請求項1乃至10の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料を用いて形成したリチウム二次電池。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛粒子表面に結晶性炭素を被覆した略球状の負極材料に関し、更に詳述すれば、大容量で、高電位で、充放電サイクル特性に優れ、且つ電解液の分解を防止したリチウム二次電池を製造することのできる負極材料、その製造方法、及び同負極材料を備えたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されている。また、省資源の面からも、繰り返し充放電が可能な高性能の二次電池の開発が要求されている。

【0003】このような要求に応えることを目的として、リチウム二次電池が提案され、開発が続けられている。

【0004】リチウム二次電池は、電解質の種類によって、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、全固体リチウム二次電池等に分類されるが、現在もっとも広く実用化されている電池はリチウムイオン二次電池である。

【0005】リチウムイオン二次電池の負極としては、黒鉛系負極と炭素系負極とがある。黒鉛系負極は充電時間が短くて実用的であり、クーロン効率も高いことから、現在は黒鉛系負極が主流とされている。

【0006】従来、黒鉛系負極には、黒鉛が電解液を構成する溶媒と反応して電池のクーロン効率を低下させると共に、溶媒を分解してガスを発生させる問題があった。黒鉛系負極が有する特に重要な問題は、低温下における溶媒特性に優れるプロピレンカーボネート(以下P

Cと略す)を使用することが困難である点である。

【0007】従来、この問題を解決する方法として、P

Cを分解しない低結晶性の炭素又は非晶質性炭素で黒鉛粒子の表面を被覆する方法が提案されている。

【0008】一方、本発明者らは黒鉛粒子の全表面を結晶性の炭素で均一に被覆することにより、上記の問題を解決することができることを発見し、特許出願を行った(特開2000-106182号公報)。この技術は、化学蒸着法を用いて黒鉛粒子の表面を結晶性炭素で均一、かつ完全に被覆した黒鉛-炭素複合材料からなる負極材料に関するもので、この負極材料をリチウムイオン

二次電池の負極として用いると、この負極はPC等の分解を確実に抑制するものである。

【0009】PC等の分解を抑制できる理由は、形成される炭素被覆層が結晶性炭素であっても、黒鉛の表面を結晶性炭素の002面で被覆するため、負極材料の内部に溶媒が浸透して黒鉛粒子と接触することが抑制されるためと考えられる。

【0010】この負極材料を用いて製造される電池は放電容量が高く、高速充電が可能である。従って、この負極材料は従来の低結晶性炭素で被覆された負極材料よりも優れた電極性能を有する。

【0011】リチウムイオン二次電池の負極は、導電性集電体の表面に、少量のバインダーを用いて負極材料を密着させ、薄い負極材料層を集電体表面に形成したものである。この負極は、電池の容量を大きくするために負極材料層の密度を高くすることが行われており、この目的で、プレスや圧延などの手段を用いて負極材料層を圧縮し、その密度（以下これを電極密度という）を大きくすることが行われている。

【0012】上記の黒鉛-炭素を複合した負極材料に用いられる黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。天然黒鉛は安価であるため、経済性の点では人造黒鉛よりも優れている。

【0013】しかし、天然黒鉛を用いて製造した上記黒鉛-炭素を複合した負極材料は、機械的な強度が強いために変形を起こし難く、このためプレスや圧延等の手段で電極密度をあまり高くすることができない問題がある。

【0014】更に、天然黒鉛を粉碎して得られる黒鉛粒子の粒子形状は鱗片状である。

【0015】元来、天然黒鉛は、炭素原子が網目構造を形成して平面状に広がるAB面が、多数積層することにより厚みを増し、塊状に成長したものである。積層したAB面相互間の結合力（C軸方向の結合力）は、AB面の面内方向の結合力に比べて遥かに小さいので、これを粉碎する場合、特別の工夫がない限り、結合力の弱いAB面間の剥離が優先して起り、得られる黒鉛粒子の形状は鱗片状になる。

【0016】鱗片状黒鉛粒子は比表面積が大きいので、粒子表面に被覆層を形成して黒鉛-炭素負極材料とする際に必要な被覆層の炭素量（被覆炭素量）が多くなる。被覆炭素量が多くなると、負極材料の強度が大きくなり、その結果変形し難くなる。これは、黒鉛粒子が比較的柔らかい粒子であるのに対して、被覆炭素層の機械的強度が大きいからである。この性質は炭素が低結晶性である場合も同様である。

【0017】人造黒鉛はその製造方法によって球状に近い形状にすることが可能であり、同時に、粒子の異方性を少なくすることも可能である。例えば、黒鉛のAB面を同心円に沿って配向させて積層した球状の粒子や、黒

鉛のAB面が同心円状に積層した円筒状の粒子を作ることでもできる。

【0018】しかし、このような人造黒鉛は、一般に高価である上、結晶化度は低くなる。負極材料として用いる場合、結晶化度の低い黒鉛は、黒鉛の単位質量当りの充放電容量が小さくなるので好ましくない。

【0019】一方、結晶化度を高めた人造黒鉛は、その性状が天然黒鉛の性状に近いものになる。従って、結晶化度の高い人造黒鉛は、これを粉碎した場合には、天然黒鉛と同様に鱗片状（板状）の粒子形状を示す。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、数多くの粉碎機を用いて高結晶性黒鉛の粉碎方法を検討した。

【0021】平均粒径100 μ m以上の黒鉛粒子を得るための粗粉碎機としては、ジョウクラッシャー、ジャイレトリークラッシャー、ロールクラッシャー等がある。

【0022】平均粒径100 μ m以下の黒鉛粒子を得るための微粉碎機としては、ローラーミル、回転ディスクミル、パンミル、リングロールミル、インパクトクラッシャー、振動ロッドミル、振動ディスクミル、振動ボールミル、ボールミル、ジェットミル等がある。

【0023】これらの粉碎機は、何れも黒鉛に対して強力な剪断力、圧縮力、衝撃力を与えるので、黒鉛を短時間で粉碎できる。しかし、多くの場合、粉碎して得た黒鉛粒子の粒子形状は鱗片状である。

【0024】黒鉛粒子の内部組織は、電子顕微鏡で観察できる。特に、黒鉛のAB面に垂直な断面を観察すると、積層構造を示す筋状の線を観察することができる。

【0025】電子顕微鏡観察によれば、鱗片状の黒鉛粒子の内部組織は単純である。AB面に垂直な断面を観察すると、積層構造を示す筋状の線は常に直線状であって、平板状の黒鉛層が積層したものであることが解る。

【0026】以後、このようにして観察される積層した内部組織を「積層構造」という。

【0027】本発明者らは、黒鉛の微粉碎において、振動ロッドミル、振動ディスクミル、又は振動ボールミルを用いる場合は、例外的に紡錘状の黒鉛粒子が得られることを見出した。これは、粉碎と共に圧縮成型が行われるためであり、特に、振動ロッドミルを使用した場合に顕著である。

【0028】しかし、前記紡錘状となった黒鉛粒子においても、その内部組織を電子顕微鏡観察すると直線状の積層構造であり、かつ、AB面は粒子の長軸にほぼ平行である。即ち、外観上は鱗片状から紡錘状に変化させることが出来るが、内部組織については変化が見られない。

【0029】本発明者らは、更に種々の粉碎機を用いて、粉碎方法を変えて高結晶性黒鉛の粉碎を行い、その際得られる黒鉛粒子の内部組織の変化について検討した。その結果、比較的粉碎力の小さい衝撃式粉碎機を用

いる場合は、黒鉛の内部組織が変化することを発見した。即ち、直線状の積層構造が曲線状の積層構造に変化することを発見した。

【0030】また、原料黒鉛を気流と共に粉碎機に供給する場合、この曲線状の積層構造に変化する作用が顕著になることを発見した。更に、この粉碎方法を繰り返すことにより、黒鉛粒子が球状化することを発見した。

【0031】更に、球状化した黒鉛粒子の各種特性についてデータを集積すると共に、この黒鉛粒子を用いてリチウム二次電池用負極材料を作製し、その負極材料としての適性を検討した結果、このものは負極材料として極めて好ましいものであることを確認した。本発明は上記発見及び検討に基づき完成するに至ったものである。

【0032】従って、本発明の目的とするところは、高結晶性の黒鉛を加工することにより、球状に近い粒子形状の黒鉛粒子を得、これを用いて製造した高性能のリチウム二次電池用負極材料を提供することにある。

【0033】本発明負極材料は前記特開2000-106182号公報に記載された発明と同様に、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成した黒鉛-炭素負極材料であるが、用いる原料黒鉛を予め加工して粒子形状を球状化することにより、更に高性能化したものである。

【0034】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、以下に示すものである。

【0035】〔1〕 黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層が形成された平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の負極材料であって、前記黒鉛粒子がその内部に褶曲した積層構造を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【0036】〔2〕 前記黒鉛粒子の長軸と短軸との比が、4以下(1~4)である〔1〕に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0037】〔3〕 前記黒鉛粒子が、天然黒鉛粒子である〔1〕又は〔2〕に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0038】〔4〕 X線回折装置により測定した前記黒鉛粒子の格子定数 $C_o(002)$ が、 $0.670\sim 0.672\text{nm}$ である〔1〕~〔3〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0039】〔5〕 前記黒鉛粒子の平均粒子径が、 $5\sim 50\mu\text{m}$ である〔1〕~〔4〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0040】〔6〕 前記黒鉛粒子のタップ密度が $0.6\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項〔1〕~〔5〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0041】〔7〕 前記負極材料中の結晶性炭素の割合が、1~14質量%である〔1〕~〔6〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0042】〔8〕 $100\sim 400\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧して得られる負極の電極密度が $1.40\sim 1.70\text{g}/\text{cm}^3$ である〔1〕~〔7〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0043】〔9〕 前記負極材料にリチウムイオンをインターカレーションして得られる層間化合物の ^7Li -NMRスペクトルが、塩化リチウム基準ケミカルシフトの $40\sim 50\text{ppm}$ の位置に黒鉛にインターカレーションしたリチウムのスペクトルと、 $10\sim 20\text{ppm}$ の位置に結晶性炭素にインターカレーションしたリチウムのスペクトルとからなる複合スペクトルを有する〔1〕~〔8〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0044】〔10〕 黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層が形成された平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の負極材料混合物であって、〔1〕~〔9〕の何れかに記載の負極材料を少なくとも10質量%以上含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料混合物。

【0045】〔11〕 平均粒子径 5mm 以下の黒鉛を、衝撃式粉碎機を用いて微粉碎して褶曲した積層構造をその内部に有する平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粒子を製造する第1の工程と、流動床式反応炉を用いて化学蒸着処理を行うことにより、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成する第2の工程を含むことを特徴とする〔1〕~〔10〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【0046】〔12〕 前記第1の工程において、平均粒径 5mm 以下の黒鉛を気流と共に衝撃式粉碎機に供給する〔11〕に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【0047】〔13〕 前記第2の工程において、前記化学蒸着処理を $850\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で行う〔11〕又は〔12〕に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【0048】〔14〕 請求項〔1〕~〔10〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料を用いて形成したリチウム二次電池。

【0049】以下、本発明を詳細に説明する。

【0050】

【発明の実施の形態】黒鉛粒子の内部組織の変化を説明するために、一つの鱗片状(平板状)の黒鉛粒子にAB面方向の圧縮力が一定の方向で作用したと仮定すると、次のようになる。

【0051】まず、面方向の圧縮力を受けることにより、鱗片状(平板状)の黒鉛粒子は、曲板状に変形する。

【0052】繰り返し圧縮力を受けると変形が著しくなり、圧縮力は平板を折り曲げるように作用し、折り曲げられた内側の面が次第に向合うようになる。

【0053】更に繰り返し圧縮力を受けると、圧縮力は

向合う面が密着するように作用し、最終的には鱗片状（平板状）の黒鉛粒子が二つ折に折り畳まれた状態になる。

【0054】実際の粉碎における黒鉛粒子の変形はこのように単純ではなく、複雑な現象を伴うものと考えられる。鱗片状の黒鉛粒子のA B面に平行な圧縮力は、鱗片状粒子の先端部（エッジ）に受ける衝撃力によるものであるから、上記のように鱗片状粒子が折り畳まれる変形以外にも、その先端部が丸め込まれる変形が考えられる。

【0055】また、鱗片状に粉碎されるまでの過程や粒子相互間においても、複雑な変化があるものと考えられる。そして、様々な形態で繰り返し圧縮力を受けることによって、黒鉛粒子が次第に球状化するものと考えられる。

【0056】実際に圧縮処理した黒鉛粒子を観察すると、その外観は球状に近いものである。また、その内部組織を電子顕微鏡で観察すると、積層構造を示す筋状の線は曲線状のものが多く、著しく複雑な積層構造になっていることが認められる。更に、粒子の内部には空隙も多く認められる。

【0057】このように、元々直線状であった積層構造が、圧縮力によって曲線状に変化することを「褶曲」ということにする。

【0058】従って、本発明において使用する球状化黒鉛粒子はその内部組織に圧縮力等による褶曲した積層構造を有することを特徴とする。

【0059】更に特徴的なことは、不作為に選んだ断面であっても、粒子の表面近傍には必ず積層構造の存在を観察できると共に、粒子表面から中心方向に向けて粒子表面の丸みに沿った曲線状の積層構造となっていることである。

【0060】これは、鱗片状粒子の先端部（エッジ部）が丸め込まれて、粒子表面にエッジ部が少なくなった結果と考えられる。従って、本発明において使用する黒鉛粒子は球状に近い粒子形状であり、しかも、概ね粒子表面が黒鉛結晶のA B面になっている。

【0061】本発明においては、黒鉛粒子を得るために使用する衝撃式粉碎機として、例えばハンマーミルやピンミルを使用することができる。特に、ピンミルが好ましい。ハンマーミルは、円筒状のケーシングの内部を複数のハンマーが回転する粉碎機であり、黒鉛粒子をハンマーの打撃板及び固定板に衝突させて粉碎する。

【0062】ピンミルは、円筒状のケーシングの内部を複数のピンが回転する粉碎機であり、黒鉛粒子を回転するピン及び固定ピンに衝突させて粉碎する。

【0063】比較的小さな衝撃力を与えるために、回転するハンマー又はピンの回転速度は、通常の粉碎の場合よりも遅い方が好ましく、ハンマーの打撃板、又は回転ピンの線速度は50～200m/秒程度にすることが好ましい。

【0064】また、粉碎機に黒鉛粒子を供給したり、排出する方法としては、黒鉛粒子を空気等の気流に同伴させて行うことが好ましい。

【0065】気流に同伴させるためには、粉碎機は、原料供給口が軸芯部分に設けられると共に、粉碎物の排出口がケーシングの外周部分に設けられている構造のものが好ましい。

【0066】黒鉛粒子を気流に同伴させて粉碎処理することが有効である理由は明確ではない。しかし、少なくとも板状の黒鉛粒子は、気流中においてその板面方向が気体の流れ方向と平行になるものと考えられる。そして、この板状の黒鉛粒子がハンマーの打撃面等に衝突するときには、板面の先端部分に衝撃力が加わるものと考えられる。

【0067】従って、板状の黒鉛粒子には、そのA B面に平行な圧縮力が作用し、その結果前述のような変形を起こし、球状化するものと考えられる。

【0068】本発明において使用する黒鉛粒子を得るためには、このように比較的小さな衝撃力を繰り返して与えることが重要である。

【0069】黒鉛粒子を気流に同伴させて回分式で粉碎処理する場合には、少なくとも10回以上の繰返し粉碎処理が必要であり、これは多少複雑な場合がある。

【0070】しかし、これを連続的に処理とすることは容易である。そのフローの一例を図1に示す。定量供給機1によって計量された原料黒鉛11は、空気12に搬送されて、空気と共に衝撃式粉碎機2へ送られる。衝撃式粉碎機2で粉碎処理された粉碎黒鉛と空気13はバグフィルター3に送られ、空気と粉碎黒鉛とに分離される。空気14は外部に放出される。バグフィルター3で分離された粉碎黒鉛15は、篩4に送られ、ここで選別され、粉碎黒鉛篩上粒子と粉碎黒鉛篩下粒子とに分けられる。

【0071】粉碎黒鉛篩上粒子16は、原料黒鉛11と共に再び衝撃式粉碎機2へ送られ、以後同様に上記操作が繰返される。

【0072】粉碎黒鉛篩下粒子17は、分級機5へ送られ、過粉碎された黒鉛微粒子19が除去される。これにより、球状黒鉛粒子18が得られる。

【0073】なお、衝撃式粉碎機2に供給する空気の供給方法としては、供給部にファンを設けて空気12を加圧供給してもよいし、排気部にファンを設けて空気14を吸引してもよい。

【0074】前述のように、衝撃式粉碎機を組込んだ上記連続処理装置を用いて黒鉛粒子を処理することにより、ほぼ球状化（球に近い粒子形状）した黒鉛粒子を得ることができる。

【0075】また、上記の装置において、原料黒鉛11に返送する粉碎黒鉛篩上粒子16の返送割合を適宜変えることにより、得られる黒鉛粒子中の球状化した黒鉛粒

子の占める割合を調節することも可能である。

【0076】黒鉛粒子を得るために用いる原料黒鉛としては、天然黒鉛でもよいし、人造黒鉛でもよい。

【0077】本発明において用いる黒鉛粒子は、高結晶性黒鉛が持つ機能を活かすことを目的として用いるものであるから、原料黒鉛としては人造黒鉛の場合も黒鉛化の高いものが好ましい。例えば、2600℃以上の温度で黒鉛化処理がなされた黒鉛、又は硼素等を添加することにより黒鉛化を促進して得られた黒鉛が好ましい。

【0078】黒鉛の結晶性を示す黒鉛格子定数 C_0 (002)の値としては、0.670~0.672 nmが好ましい。

【0079】黒鉛粒子の製造方法においては、比較的小さな粉碎応力によって原料黒鉛を加工するものであるから、高結晶性の原料黒鉛を本製造方法により製造する場合、その結晶性は全く損なわれることなく、処理後においても黒鉛格子定数 C_0 (002)の値は0.670~0.672に維持される。

【0080】黒鉛粒子の平均粒子径は100 μm 以下が好ましく、5~50 μm が更に好ましい。

【0081】衝撃式粉碎機に供給する原料黒鉛を、予め5 mm以下に粗粉碎しておくことにより、得られる黒鉛粒子の平均粒子径を容易に5~50 μm とすることができる。

【0082】黒鉛粒子径の上限は、集電体の表面に形成する負極材層の厚みを考慮すれば50 μm 以下が好ましい。また、過度に粒子径が小さい場合は、比表面積が大きくなり、その結果被覆炭素量が多くなるので、5 μm 以上が好ましい。

【0083】黒鉛粒子の球状化の程度は、長軸と短軸との比で表すことができる。即ち、黒鉛粒子の任意の断面において、重心で直交する軸線のうち長軸/短軸の比が最大となるものを選んだときに、この長軸/短軸の比が1に近い程、真球に近いことになる。長軸/短軸の比が4以下で有れば、球状化した粒子と言える。

【0084】本発明において使用する黒鉛粒子の製造方法によれば、黒鉛粒子の長軸/短軸の比を容易に4以下(1~4)とすることができる。また、粉碎処理の繰り返しを増すことによって、長軸/短軸の比を2以下(1~2)とすることができる。

【0085】この黒鉛粒子は球状化されているため、タップ密度が大きい。鱗片状黒鉛のタップ密度が0.4~0.7 g/cc程度であるのに対して、本発明において用いる黒鉛粒子はタップ密度を0.6~1.4 g/ccにまで高めることができる。

【0086】本発明において用いる黒鉛粒子は、球状化されて内部組織が複雑になっており、球状化の程度に応じて個々の粒子の異方性も低減されている。このことは、例えば、黒鉛粒子をプレスして成形体を得、この成形体にプレス方向に電気を流して比抵抗を測定すると、

鱗片状の黒鉛を用いた成形体の比抵抗に対して球状化した黒鉛粒子をプレスした成形体の比抵抗は1/2乃至1/5しかないことからわかる。

【0087】従って、この黒鉛粒子を用いて製造した本発明負極材料を用いて集電体表面に負極材層を形成する場合、製造工程においてプレスや圧延により圧縮力を受けても、配向が少なく、負極材層内部に電解液が浸透しやすく、更に厚み方向の導電性が高い負極材層を得ることが出来る。

【0088】本発明負極材料をリチウムイオン二次電池用負極として用いる場合には、必ずしも本発明の負極材料を100%用いる必要はない。即ち、長軸/短軸の比が4を超える黒鉛粒子や、褶曲した積層構造を持たない鱗片状黒鉛粒子又は紡錘状黒鉛粒子の表面に結晶性炭素層を本発明製造方法等により形成した負極材料を本発明負極材料に混合した負極材料の混合物であっても良い。

【0089】このような負極材料混合物は、例えば以下のようにして製造した黒鉛粒子混合物を用いて製造することが出来る。即ち、具体的には前記の製造装置において、原料黒鉛11に返送する粉碎黒鉛篩上粒子16の混合割合を適宜変えることにより、得られる製品黒鉛粒子中の球状化度の高い黒鉛(長軸と短軸との比が小さい黒鉛粒子)の割合を低くした黒鉛粒子混合物を用いることも可能である。また、他の方法で粉碎した黒鉛粒子と混合して用いることも可能である。

【0090】球状化した黒鉛粒子をその他の黒鉛粒子と混合して黒鉛粒子混合物にして負極材を製造する場合、球状化した黒鉛粒子が本来具備する各種利点、作用は、黒鉛粒子組成物中の球状化した黒鉛粒子が概ね10質量%以上存在すれば発現するので、球状化した黒鉛粒子からなる負極材料を10質量%以上含む負極材料混合物も本発明に含む。

【0091】本発明の負極材料は、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成した黒鉛-炭素複合材料である。

【0092】黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成する方法としては、流動床式の反応炉を用いる化学蒸着処理が優れている。

【0093】この方法で黒鉛粒子に炭素を蒸着させることにより、黒鉛粒子の表面を少量の炭素で均一に被覆することができる。また、被覆層の炭素を結晶性炭素とすることができる。更に、黒鉛粒子の表面を結晶性炭素の002面(AB面)で被覆することができる。

【0094】流動床式の反応炉において、黒鉛粒子は反応炉の下部から供給される流動化ガスによって浮力を与えられ、粒子が激しく不規則な運動をする流動床を形成する。流動化は、ガスの流れのみによって行うこともできるが、反応炉の内部に攪拌機を設けて流動床内を攪拌する方法や、振動機を用いて反応炉を振動する方法等を併用することにより、一層安定した流動床を得ることが

できる。

【0095】流動床における黒鉛粒子の体積は、静置している場合の体積の1.2～1.6倍程度に膨張した状態となる。黒鉛粒子を流動化した状態の高密度は、0.1～0.5 g/cm³が望ましい。

【0096】流動層は熱伝達が非常に良いので、流動層を所定の化学蒸着処理温度に昇温するには、反応炉の外部から電気ヒーター等で加熱すれば充分である。しかし、必要により流動化ガスを予熱しても良い。

【0097】化学蒸着処理は、回分式でも連続式でも行うことができる。

【0098】化学蒸着処理温度は、850～1200℃とすることが好ましく、更に好ましい温度は950～1150℃である。

【0099】処理温度が850℃未満の場合は、蒸着炭素の析出速度が小さく、また蒸着する結晶性炭素の結晶性が低くなるので好ましくない。

【0100】化学蒸着処理温度が高くなるに従って、有機物の炭素への変換率は高くなる。しかし、化学蒸着処理温度が1200℃を越え、蒸着炭素が繊維状あるいは不定形のスス状に成長し、膜状に成長し難くなる。

【0101】このため、均一な結晶性被膜の形成を目的とする本発明においては、化学蒸着処理温度を1200℃を超える温度にすることは好ましくない。また、蒸着する結晶性炭素の結晶性も低下する傾向がある。

【0102】化学蒸着処理に用いる炭素源としての有機物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素、又はその誘導体、或いはその混合物が好ましい。

【0103】これらのうちでも、化学蒸着処理時にタールを生成し難い点で、芳香族環が1個のベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等、及びこれらの誘導体が好ましい。

【0104】また、石炭系のタールの蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、あるいは石油系の分解油、ナフサ分解タール油のほか、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素やその誘導体であるアルコールも単独あるいは、混合物として用いることができる。

【0105】更に、アセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等の不飽和結合を有する有機物も用いることができる。

【0106】化学蒸着処理において、流動床反応炉に供給する炭素源としての有機物は、不活性ガスで希釈した混合ガスの形態で供給する。

【0107】不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられるが、入手や取り扱いの容易さから窒素が特に

好ましい。

【0108】不活性ガスは、反応系内から酸素や未反応の残存有機物を排出させると共に、黒鉛粒子の流動床を形成する流動化ガスとしても重要な役割を果たす。

【0109】混合ガス中の有機物濃度は、生成する蒸着炭素の結晶性及び分子配向に大きな影響を与える。

【0110】混合ガス中の好ましい有機物のモル濃度は、2～50%、更に好ましくは5～33%である。

【0111】上記濃度範囲に調節することにより、簡単に所定の結晶性及び分子配向性を有する蒸着炭素の被覆層を形成することができる。

【0112】混合ガス中の有機物のモル濃度が2%未満の場合は、蒸着炭素の結晶性は高くなるが、炭素蒸着速度が小さく、蒸着処理に長時間を要するので好ましくない。

【0113】一方、有機物のモル濃度が50%を越える場合は、炭素蒸着速度は大きい。しかし、蒸着炭素の結晶性が低下し、更に蒸着炭素の形態が膜状ではなく繊維状、或いはスス状に成長する。

【0114】このため、黒鉛粒子の表面に均一な炭素層の被膜を形成することを目的とする本発明の負極材料の製造には好ましくない。

【0115】化学蒸着処理により被覆する炭素の量は、得られる負極材料を基準にして1～14質量%が好ましく、更に好ましくは2～7質量%である。被覆炭素量を1質量%以上とすることにより、溶媒の分解抑制作用が発現する。被覆炭素量が14質量%を越え、次第に個々の粒子の機械的強度が高くなって撓み難くなり、負極を調製する際にロールプレスを行っても電極密度を高くすることができず、その結果エネルギー密度の高い電池を製造することができない。

【0116】次に、上記のようにして製造した負極材料の構造評価方法につき説明する。

【0117】即ち、負極材料にリチウムイオンをインターカレーションし、このものの⁷Li-NMRスペクトルを測定し、この測定結果を複合材料の評価に用いるものである。

【0118】具体的には、この負極材料と金属リチウムで電池を構成し、複合材料にリチウムイオンをインターカレーションした状態で⁷Li-NMRスペクトルを測定する。

【0119】塩化リチウム基準(0 ppm)でケミカルシフトが40～50 ppmの位置の吸収スペクトルと、10～20 ppmの位置の吸収スペクトルとからなる複合スペクトルを有するものは、リチウムイオン二次電池用負極材料として好ましいものである。

【0120】ここで、40～50 ppmの位置の吸収スペクトルは、高結晶性黒鉛粒子にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルである。

【0121】また、10～20 ppmの位置の吸収スペ

クトルは、被覆層の結晶性炭素にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルである。

【0122】これら2つの吸収スペクトルの存在、及びその存在位置、並びに90～120ppmの位置に吸収スペクトルが存在しないことは、本発明の負極材料を特徴づけるもので、特に被覆層が結晶性炭素であることを示すものとして重要である。

【0123】なお、被覆炭素量が少ない場合には、10～20ppm位置の吸収スペクトルはピークとしては観察されないが、原料黒鉛（被覆炭素量＝0質量%）と比較すると、この位置に明らかにショルダーやプラトーが観察される。

【0124】一方、黒鉛粒子に非晶質炭素を被覆した負極材料である場合には、リチウムイオンをインターカレーションしたものの⁷Li-NMR吸収スペクトルには、10～20ppmの吸収スペクトルは認められず、90～120ppmの位置に吸収スペクトルが観察される。

【0125】また、黒鉛粒子に低結晶性炭素を被覆した複合材料である場合には、リチウムイオンをインターカレーションしたものの⁷Li-NMRスペクトルには、10～20ppmの位置と、90～120ppmの位置にそれぞれ吸収スペクトルが観察されることがある。

【0126】本発明の負極材料を用いてリチウムイオン二次電池用負極を調製する方法は、特に限定されないが、以下にその一例を示す。

【0127】本負極材料に、バインダー（例えば、PVDF：ポリビニリデンフルオライド）を溶解した溶剤（例えば、1-メチル-2-ピロリドン）を加え、十分に混練する。この操作により、40質量%以上の負極材料を含む高濃度のスラリーを調製することができる。

【0128】この負極材料スラリーを、金属箔（例えば、銅箔）からなる集電体にドクターブレード等を用いて20～100μmの厚みにコーティングする。その後、これを乾燥させることにより、負極材料が金属箔集電体に密着する。

【0129】更に、ロールプレス等により加圧して密着性を高めると共に、電極密度を高める。

【0130】バインダーには公知の材料、例えば、各種のピッチ、ラバー、合成樹脂等を用いることができる。これらの中でもPVDFやカルボキシメチルセルロース（CMC）やSBRラテックスゴムが最適である。

【0131】負極材料とバインダーの混合比（質量比）は100：2～100：20とすることが望ましい。

【0132】電極密度は、1.4～1.7g/cm³に調整される。この密度は、電極中に空隙率が20～36vol%の空間を作る密度に相当し、この空隙率が、電解液の保持に最適な空間容量となる。

【0133】本発明負極材料は、負極材料中に占める被覆炭素量が14質量%以下の場合に、この電極密度を達

成することができる。

【0134】鱗片状（板状）黒鉛粒子を炭素で被覆した従来品の場合には、被覆炭素量を14質量%以下にすると、被覆層形成の主目的である電解液の分解抑制効果が不十分となったり、クーロン効果が低下する等、電気的な特性を十分に満足できないものになる。また、前述のようにプレスや圧延によって負極材料が配向する問題もある。

【0135】しかし、球状化黒鉛粒子を用いる本発明によれば、黒鉛粒子の比表面を著しく減少できるので、電気特性を損うことなく被覆炭素量を14質量%以下とすることが可能になり、その結果、電極密度を1.4～1.7g/cm³にすることが可能となる。

【0136】電池の実用生産ラインでは、電極密度の調節にロールプレスを多く用いており、ロールの線圧によって負極材料を加圧する。しかし、負極材料の評価においては、通常の平板加圧で行って評価を行うことができる。即ち、ロールプレスによる加圧は、100～400kg/cm²の面圧による加圧に相当すると見なすことができる。

【0137】従って、100～400kg/cm²の圧力で加圧したときの密度が、1.4～1.7g/cm³となることが、本発明負極材料の最も好ましい条件である。

【0138】正極材料は特に限定されないが、当業者に公知のLiCoO₂、LiNiO₂、又はLiMn₂O₄等のリチウム含有化合物、或いはこれらの混合物が好適である。

【0139】粉末状の正極材料は、必要があれば導電材を加え、バインダーを溶解した溶剤などと十分に混練後、集電体に形成して調製できる。

【0140】また、セパレーターについても特に限定はなく、ポリプロピレンやポリエチレン等の公知の材料のセパレーターを用いることができる。

【0141】電解液の主溶媒である非水溶媒としては、リチウム塩を溶解する非プロトン性低誘電率の公知の溶媒が挙げられる。

【0142】例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（以下DMCと略す）、メチルエチルカーボネート（以下MECと略す）、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を単独で、又は2種類以上の溶媒を混合して用いることができる。

【0143】電解質として用いられるリチウム塩には、

LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等があり、これらの塩を単独で、又は2種類以上の塩を混合して用いることができる。

【0144】なお、上記電解液の主溶媒である非水溶媒と電解質とをゲル化したゲル電解質、又はポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル等の高分子電解質等を用いてリチウムポリマー二次電池とすることもできる。

【0145】更には、固体電解質を用いて全固体リチウム二次電池を製造することもできる。これらの二次電池の構成自体は公知のものである。

【0146】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0147】

【実施例】各物性値は以下の方法で測定した。

【0148】〔電気比抵抗〕断面積 2cm^2 の塩化ビニル製パイプに銅製底蓋を取り付け、所定量の試料をパイプ内に入れ、上方から銅製シリンダーを挿入し、所定の圧力で試料をプレスした。

【0149】このときの、試料の厚み(t)をノギスで測定すると共に、試料の抵抗値(R)をアデックス社製電気抵抗値測定装置AX-115Aで測定した。

【0150】電気比抵抗(SR)は、 $SR = 2R/t$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)として求めた。

【0151】〔格子定数Co(002)〕フィリップス社製X線回折装置X'Pert-MPDを用い、Cu-K α 線をモノクロメーターNiで単色化し、高純度シリコンを標準物質として学振法で測定した。

【0152】〔タップ密度〕100mlのガラス製メスシリンダーに試料を入れてタッピングし、試料の容積変化がなくなったところで試料容積を測定した。試料質量を試料容積で除した値をタップ密度とした。

【0153】〔平均粒子径〕(株)島津製作所製レーザー回折式粒度測定装置SALD1000で測定した。

【0154】〔粒子の外部形状〕日本電子(株)製走査型電子顕微鏡で試料の外部形状を観察した。

【0155】〔内部組織及び長軸/短軸比〕樹脂に埋め込んだ試料を定法で研磨し、表面を薄くAuコーティングした後、(株)日立製作所製電界放射型走査電子顕微鏡S-4300で観察し、得られる画像を(株)ニレコ製画像解析装置ルーゼックスIIIUで解析して求めた。

【0156】〔電極密度〕呉羽化学工業(株)製PVDF-1100をバインダーとし、溶剤にN-メチルピロリドンを用い、試料濃度40質量%、バインダー濃度4質量%のスラリーを調製した。乾燥後のバインダー量は9.0質量%である。

【0157】得られたスラリーを、ドクターブレードを

用いて銅箔上に約 $130\mu\text{m}$ の厚みでコートし、乾燥した後、一軸プレスを用いて所定の圧力で加圧した。

【0158】これを 2.5cm^2 に切り出し、試料厚み(銅箔を除く)をマイクロメータで測定し、試料質量を面積と厚みで除して電極密度を算出した。

【0159】〔 ^7Li 固体NMR〕ブルカー社製固体核磁気共鳴装置DSX300wbに多核種広幅プロープヘッドを装着し、塩化リチウム水溶液を標準として測定を行った。

10 【0160】〔比表面積〕日本ベル社製高精度自動ガス吸着装置BELSORB28を用い、液体窒素温度で窒素吸着量を多点法で測定し、BET法により表面積を算出した。

【0161】〔被覆炭素量〕(株)島津製作所製熱重量分析装置TGA-50を用い、空気気流下で質量減少量を測定し、黒鉛成分と明確に異なる質量減少分を被覆炭素量とした。

【0162】実施例1~3

(黒鉛粒子の製造)原料黒鉛として、平均粒子径 3.3mm の中国産黒鉛粒子を用い、衝撃式粉碎機による微粉砕及び球状化処理を行った。

【0163】粉碎機として、レッチェ社製ピンミルを用いた。ローターに設けられたピンは、最外周のピンが直径 9.5cm の位置に配列され、ローターの回転数を 20000rpm とした。このとき、最外周のピンの線速度は約 100m/秒 であった。

【0164】原料黒鉛は、粉碎機の吸引風に同伴させて毎分 200g 供給し、粉碎された黒鉛粒子は、サイクロン及びバグフィルターで捕集した。捕集した黒鉛粒子を、再び吸引風に同伴させて毎分 200g 供給した。

30 【0165】上記粉碎操作を合計20回繰り返し、球状化黒鉛粒子を得た。

【0166】得られた球状化黒鉛粒子の物性値は次の通りであった。

平均粒子径： $25.4\mu\text{m}$

タップ密度： 0.87g/cc

格子定数Co(002)： 0.6707nm

電気比抵抗： $0.0051\Omega \cdot \text{cm}$ (プレス圧力 300kg/cm^2)

40 粒子の外部形状を観察すると、図2に示すように球状化されていることが確認された。長軸/短軸の比は2以下であり、1.2~1.6のものが多く観察された。

【0167】内部組織を観察して得られた顕微鏡写真の一例を、図3及び図4に示す。図3は粒子1個の全体写真であり、図4はその一部の拡大写真である。

【0168】これら写真により、実施例1の黒鉛粒子はその内部に褶曲した積層構造を有すること、及び概ね粒子表面が黒鉛結晶のAB面となっていることが確認できる。

50 【0169】(負極材料の製造)上記球状化黒鉛粒子6

0 kgを流動床式反応炉に仕込み、窒素を50 l/minで流しながら、内温を1000℃まで昇温した後、炭素源としてトルエンを40モル%の濃度で流動床に導入し、所定時間化学蒸着処理を行った。得られた負極材料の53 μm篩下試料について、表1の条件で評価試験を行った。その結果を表2に示す。

【0170】なお、同表の比較例1は、上記黒鉛粒子を化学蒸着処理しないで負極材料として用いた場合を示す。

【0171】また、NMRスペクトルチャートを図5に示す。実施例2、3の被覆炭素量が10%及び14%の負極材では、17 ppm付近にピークとしてのシグナルが認められる。

【0172】実施例1の被覆炭素量が3%の負極材では、ピークとしてのシグナルは認められないが、被覆層の炭素0%（比較例1）の負極材料に比べてシグナル強度は増加し、⁷Li+のシグナルが存在することが認められる。

【0173】従って、被覆炭素が結晶性の炭素であることが分かる。

【0174】電極密度は、被覆炭素量の増加と共に低下するが、被覆炭素量が14%以下では、100~400 kg/cm²の圧縮力で電極密度を1.40~1.70 g/cm³とすることができる。

【0175】電解液の溶媒としてPCを用いた充放電試験では、少なくとも被覆炭素量3%以上で、溶媒の分解を十分に抑制することが確認された。

【0176】また、被覆炭素量0%の比較例1は、試験前の予想では溶媒の分解により測定不能とされていたが、88%クーロン効率を得られた。

【0177】この結果は、実用化には不十分であるが、球状化したことにより溶媒の分解を抑制する機能が発現したことを示している。

【0178】これは、鱗片状粒子の先端部（エッジ部）が丸め込まれて、粒子表面にエッジ部が少なくなり、粒子表面が、概ね黒鉛結晶のAB面になっているためと考えられる。

【0179】負荷特性試験は、放電速度を考えたときの

放電容量を示している。0.2C、1C、2C、3Cは、それぞれ、5時間、1時間、30分間、20分間かけて放電したことを示す。

【0180】試験結果から、急速充放電ができる黒鉛系負極の特徴が十分に発揮されていることが分かる。

【0181】比較例2~3

（黒鉛粒子の製造）実施例1と同じ原料黒鉛を、コンダックス社製ジェットミルを用いて粉碎した。1回の粉碎で十分に細かく粉碎されたが、粒子形状は鱗片状であり、その物性値は次の通りであった。

平均粒子径：8.71 μm

タップ密度：0.47 g/cc

格子定数C_o（002）：0.6707 nm

電気比抵抗：0.0135 Ω・cm（プレス圧力300 kg/cm²）

実施例1~3と比較例2、3の黒鉛粒子の物性値を比較すると、実施例1~3の黒鉛粒子の物性値は球状化したことによりタップ密度が高くなり、また、粒子の異方性が少なくなったために電気比抵抗が著しく低下していることが分かる。

【0182】（負極材料の製造）上記鱗片状黒鉛粒子を、実施例1と同一の条件で化学蒸着処理を行った。被覆炭素量は3質量%（比較例2）、16質量%（比較例3）であった。

【0183】得られた負極材料の53 μm篩下試料について、表1の条件で負極材料としての評価試験を行った。その結果を表3に示す。

【0184】球状化黒鉛粒子の場合は被覆炭素量が3質量%で溶媒の分解を十分に抑制するのに対し、比較例2の鱗片状黒鉛の場合は同量の被覆炭素量では不十分であることがわかる。

【0185】比較例3から、被覆炭素量を16質量%に増やした場合、溶媒の分解は十分に抑制するが、電極密度が小さくなり、単位容積当りのエネルギー密度を高くすることができないことが分かる。

【0186】

【表1】

表1

セル	2極 (対照極金属リチウム)
試料量	30mg
電極面積	2.5cm ²
バインダー	PVDF 9wt%
黒鉛スラリー調製溶媒	N-メチル-ピロリドン
乾燥条件	アルゴン雰囲気グローブボックス中24時間放置
電解質濃度	LiPF ₆ 1mol/l
溶媒/組成	EC/DMC =1/2 (vol) または PC/EC/DMC=2/1/1(vol)
定電流充電時 電流	1mA
電流密度	0.4mA/cm ²
定電圧充電時 電圧	1mV
時間	1hr
放電容量計測範囲	1mV~1.5V

【0187】

【表2】

表2

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
被覆炭素量 (wt%)	0	3	10	14
電気比抵抗 (Ω/cm)	0.0051	0.0039	0.005	0.005
プレス圧 300kg/cm ²				
比表面積 (m ² /g)	4.6	2.7	1.8	1.5
平均粒子径 (μm)	25.4	25.5	25.7	26.2
タッパ密度 (g/cc)	0.87	0.96	0.99	1.03
XRD Co (002) (nm)	0.6707	0.6707	0.6707	0.6707
⁷ Li-NMR シフト1ケミカルシフト (ppm)	検出せず	16.0	16.4	17.7
シフト1 相対強度 (%)	0.0	3.0	8.9	13.5
シフト2ケミカルシフト (ppm)	42.3	42.0	43.0	42.9
シフト2 相対強度 (%)	100.0	97.0	91.1	86.5
電極密度 (g/cc)				
プレス圧 0.0 ton/cm ²	0.92	0.98	1.02	1.08
0.2	1.77	1.53	1.33	1.30
0.4	1.98	1.76	1.52	1.41
0.6	2.20	1.87	1.62	1.49
0.8	2.20	1.92	1.68	1.58
1.0	2.21	1.97	1.73	1.60
初回充放電試験結果 PC/EC/DMC=2/1/1 (vol)				
充電容量 (mAh/g)	408	393	383	381
放電容量 (mAh/g)	359	363	360	360
初期クーロン効率 (%)	88.0	92.4	94.0	94.5
負荷特性試験結果 EC/DMC=1/2 (vol)				
電極密度 (g/cc)	1.5	1.5	1.5	1.5
放電容量 (mAh/g)				
1回目充放電 0.2C	363	362	361	356
2回目充放電 0.2C	365	362	361	355
3回目充放電 1.0C	365	367	362	355
4回目充放電 2.0C	332	352	352	345
5回目充放電 3.0C	285	323	338	309

【0188】

【表3】

表 3

	比較例 2	比較例 3
被覆炭素量 (wt%)	3	16
電気比抵抗 (Ω/cm)	0.0154	0.0051
圧力 $300\text{kg}/\text{cm}^2$		
比表面積 (m^2/g)	4.5	2.3
平均粒子径 (μm)	18.2	21.1
タツ密度 (g/cc)	0.78	0.91
XRD Co (002) (nm)	0.6707	0.6707
$^7\text{Li-NMR}$		
シフト 1 ケミカルシフト (ppm)	15.1	15.0
シフト 1 相対強度 (%)	3	16
シフト 2 ケミカルシフト (ppm)	42.9	42.9
シフト 2 相対強度 (%)	97	84
電極密度 (g/cc)		
圧力 $0.0\text{ ton}/\text{cm}^2$	0.87	0.90
0.2	1.33	1.169
0.4	1.55	1.241
0.6	1.64	1.316
0.8	1.70	1.356
1.0	1.74	1.414
初回充放電試験結果 PC/EC/DMC=2/1/1 (vol)		
充電容量 (mAh/g)		385
放電容量 (mAh/g)	分解	358
初期クーロン効率 (%)		93.0
負荷特性試験結果 EC/DMC=1/2 (vol)		
電極密度 (g/cc)	1.5	1.25
放電容量 (mAh/g)		
1 回目充放電 0.2C	364	359
2 回目充放電 0.2C	364	362
3 回目充放電 1.0C	364	362
4 回目充放電 2.0C	345	332
5 回目充放電 3.0C	317	290

【0189】

【発明の効果】本発明の負極材料は、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層を形成した黒鉛-炭素複合材料であり、溶媒の分解抑制機能を備えた負極材料である。

【0190】黒鉛粒子を球状化したことにより、電極密度を高くすることが可能となり、エネルギー密度の高いリチウム二次電池を製造することができる。

【0191】更に、原料黒鉛として、天然黒鉛を使用することができ、被覆炭素量も少なくできるので経済性が向上すると共に、黒鉛系負極の優れた特徴を十分に発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する黒鉛粒子の製造方法の一例を示すフロー図である。

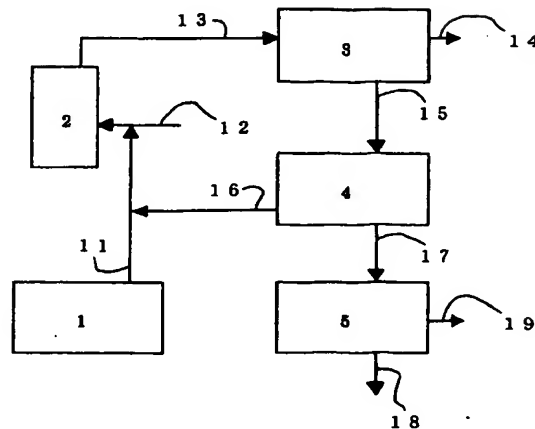
【図2】実施例1で製造した黒鉛粒子の外形を示す図面代用顕微鏡写真である。

【図3】実施例1で製造した黒鉛粒子の内部形状を示す図面代用顕微鏡写真である。

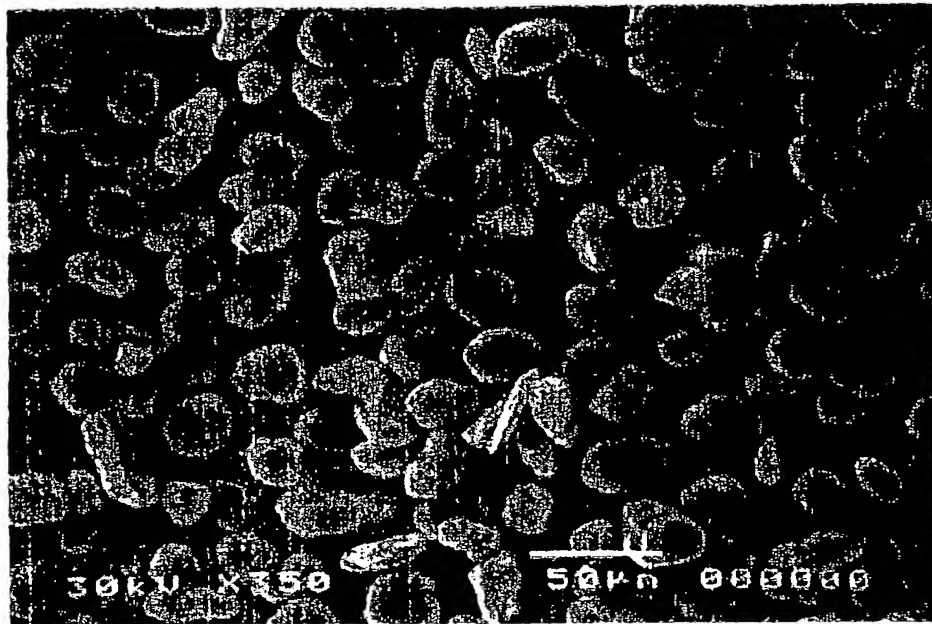
【図4】実施例1で製造した黒鉛粒子の内部形状を示す図面代用拡大顕微鏡写真である。

【図5】リチウムイオンをインターカレーションした負極材料のNMRスペクトルで、(A)は比較例1、(B)は実施例1、(C)は実施例2、(D)は実施例3のものである。

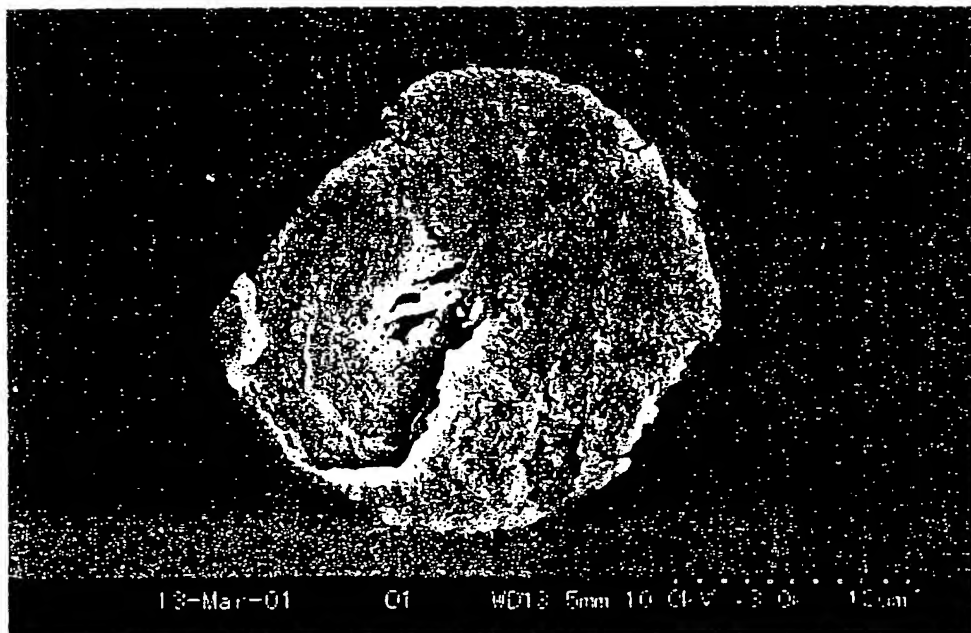
【図1】



【図2】



【図3】



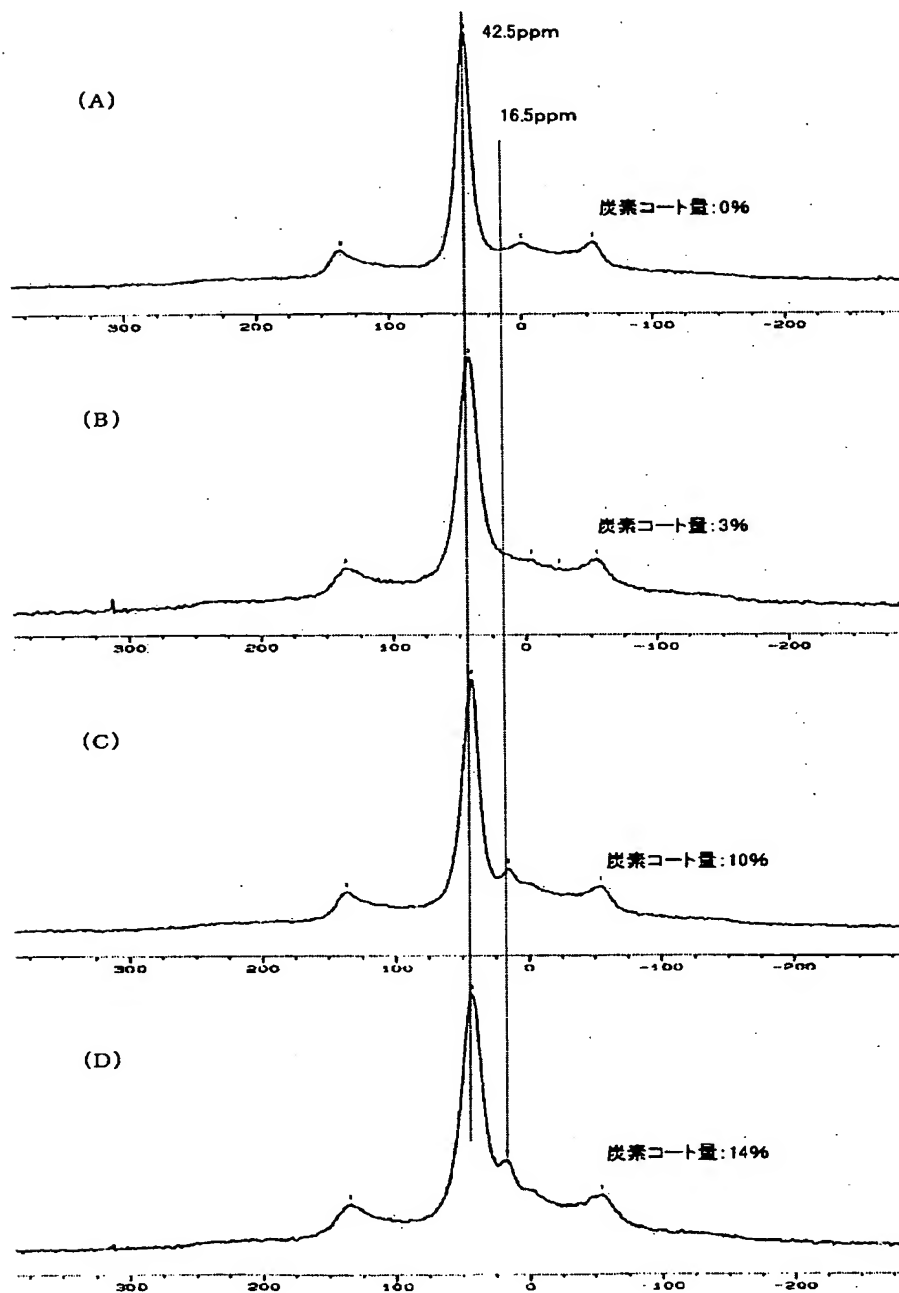
BEST AVAILABLE COPY

【図4】



BEST AVAILABLE COPY

【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 梅野 達夫
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 村山 孝平
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 安元 義徳
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内
(72) 発明者 原 陽一郎
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G046 EA06 EB06 EC02 EC03 EC05
EC06
5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06
AL07 AM00 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 HJ01 HJ04
HJ05 HJ08 HJ13 HJ14
5H050 AA07 AA08 AA15 BA17 CA08
CA09 CB07 CB08 CB30 FA17
FA18 FA19 GA02 GA05 GA22
GA24 HA01 HA05 HA08 HA13
HA14